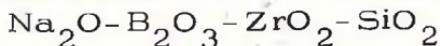


М.Г.Козорог, О.Г.Городецкая

О ЛИКВАЦИОННЫХ ЯВЛЕНИЯХ В СТЕКЛАХ СИСТЕМЫ



Исследование структурных особенностей стекол параллельно физико-механическими свойствами стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$, в также изучение их механизма глушения [1-2] показало, что последний сводится к двум процессам: распаду на две фазы (по-видимому, натриевоборатную и высококремнеземистую с содержанием двуокиси циркония) непосредственно кристаллизации (когда центры кристаллизации образуются за счет выделившихся при охлаждении в расплаве частицы глушителя).

Исследование механизма глушения стекол указанной системы позволило нам за счет регулирования механизма глушения обработать ряд составов цекоустойчивых легкоплавких глазурей - от прозрачных [3] до сильно заглушенных, с белизной поверхности 88-89% [4].

В последнее время в промышленности строительных материалов ставится вопрос о глухих глазурях с минимальным содержанием дефицитной двуокиси циркония или вовсе без нее. В этой связи более глубокое исследование ликвационных явлений стекол вышеуказанной системы имеет не только теоретический, но и прикладной интерес.

По данным дифференциально-термического анализа, ряд стекол системы кристаллизуется при температуре выше 650°C . В связи с этим исследуемые стекла подвергались термообработке по двум режимам:

1. Скоростной нагрев до 650°C и выдержка в течение 2 ч при этой температуре.
2. Скоростной нагрев до 650°C с выдержкой в течение 2 ч, подъем температуры до 850°C и двухчасовая выдержка при указанной температуре.

Для электронно-микроскопического исследования стекла в зависимости от химического состава подвергались травлению HF от 2 до 20% или обрабатывались горячей водой.

Как показали экспериментальные данные, почти все исследуемые стекла проявляют признаки расслаивания при том или том режиме термообработки.

Рассмотрим результаты электронно-микроскопического исследования стекол по мере возрастания в них содержания ZrO_2

Стекла без циркония (рис. 1). В составе с 20% V_2O_5 ликвация в стекле проявляется в виде отдельных и сливающихся между собой капель размером 0,1–0,8 мкм. Причем размер капель повышается с увеличением температуры выдержки.

В составе с 35 мол.% V_2O_5 фазовое разделение представляет собой непрерывные включения одной фазы в другой (т.е. двухфазная структура) [5].

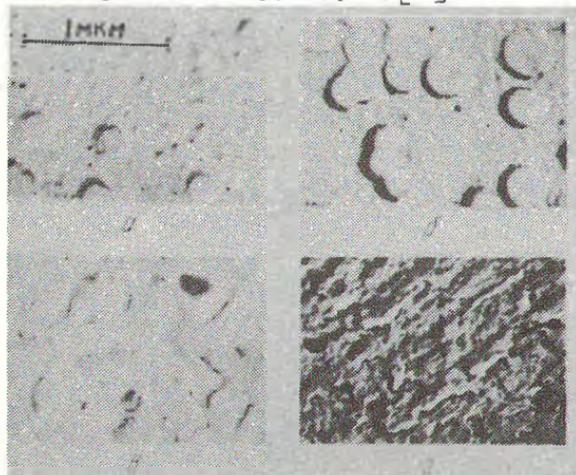


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки стекол системы: а, б – состава $10Na_2O \times 20V_2O_5 \cdot 70SiO_2$; в, г – $10Na_2O - 35V_2O_5 \cdot 55SiO_2$. Термообработка: а, в – $650^\circ C$; б, г – $850^\circ C$ в течение 2 ч.

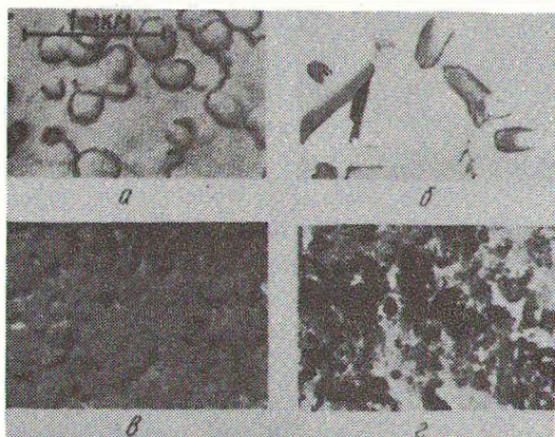


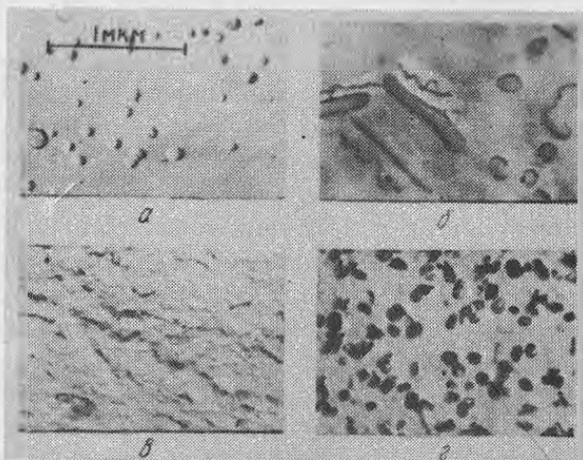
Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки стекол системы: а, б – состава $10Na_2O \times 30V_2O_5 \cdot 5ZrO_2 \cdot 55SiO_2$; в, г – $10Na_2O \cdot 35V_2O_5 \times 5ZrO_2 \cdot 50SiO_2$. Термообработка: а, в – $650^\circ C$; б, г – $850^\circ C$ в течение 2 ч.

Стекло с 5 мол.% ZrO_2 (рис. 2). В составе с 30 мол.% V_2O_5 ликвация при $650^\circ C$ представлена в виде отдельных сливающихся между собой капель размером от 0,1 до 0,5 мкм. Повышение температуры до $850^\circ C$ приводит к исчезновению ликвации за счет кристаллизации. В составе с 35 мол.% V_2O_5 при $650^\circ C$ ликвация имеет вид двухфазной структуры, при $850^\circ C$ наступает кристаллизация стекла.

Стекла с 10 мол.% ZrO_2 (рис. 3). В составе с 20 мол.% B_2O_3 при 650° отчетливо видны капли размером от 0,05 до 0,2 мкм, при повышении температуры до 850° капли исчезают и появляются кристаллы. В составе 25 мол.% B_2O_3 повышение температуры до $850^\circ C$ также приводит к сплошной кристаллизации.

Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки стекол системы:

а, б — состава $10Na_2O_3 \cdot x \cdot 20B_2O_3 \cdot ZrO_2 \cdot 60SiO_2$;
в, г — $10Na_2O \cdot 25B_2O_3 \cdot x \cdot 10ZrO_2 \cdot 55SiO_2$. Термообработка: а, в — $650^\circ C$;
б, г — $850^\circ C$ в течение 2 ч.



Таким образом, исходя из экспериментальных данных, можно сделать вывод о метастабильном характере ликвации исследуемых стекол. Характерно также, что у малоборных составов ликвация в основном капельная, а формирование двухкаркасной ликвационной структуры наблюдается лишь у многоборных составов (≥ 30 мол.% B_2O_3).

В опытных составах, склонных к кристаллизации, кристаллы появляются на фоне ликвации, т.е. ликвация в данном случае предшествует кристаллизации. По-видимому, ликвация в опытных стеклах способствует также тонкодисперсной сплошной кристаллизации ZrO_2 из расплава, так как последняя осуществляется в данном случае на границе раздела фаз.

Явление ликвации в изучаемых стеклах было использовано нами для разработки практических составов заглушенных глазурей с минимальным содержанием ZrO_2 . Разработаны глухие ликвационные глазури, содержащие 0,5–2,5 мол.% ZrO_2 и хорошо окрашивающиеся пигментами. Такие глазури прошли производственные испытания. Состав № 45 рекомендован к внедрению на производственном объединении "Минскстройматериалы".

Сокращение в составе содержания ZrO_2 при сохранении в глазури хорошей заглушенности, высокой термостойкости и качества поверхности даст значительный экономический эффект.

Итак, ликвация в стеклах системы при соотношении V_2O_5 $\text{Na}_2\text{O} < 3$ имеет вид отдельных капель, проявляющих склонность к слиянию по мере увеличения содержания V_2O_5 . В соотношении $\text{V}_2\text{O}_5 : \text{Na}_2\text{O} \geq 3$ ликвация стекол системы характеризуется двухкарасной непрерывной структурой. В кристаллизующихся стеклах системы кристаллизации предшествует ликвация. Двоокись циркония уменьшает размер капель в стеклах с малым содержанием V_2O_5 и не оказывает существенного влияния на характер ликвации в многокомпонентных стеклах.

Л и т е р а т у р а

1. Городецкая О.Г., Козорог М.Г. Исследование стеклообразования и кристаллизационной способности стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$ - В сб.: Стекло, ситаллы и силикаты. Минск, 1977, вып. 6, с. 12-16.
2. Городецкая О.Г., Козорог М.Г. Исследование структурных особенностей стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$ - В сб.: Стекло, ситаллы и силикаты. Минск, 1973, вып. 7, с. 45-51.
3. Глазурь А.С. (СССР) 607806/ Н.М. Бобкова, О.Г. Городецкая, М.Г. Козорог и др. Бюл. изобрет., 1978, № 19.
4. Глушенко А.С. (СССР) - 589228/ Н.М. Бобкова, О.Г. Городецкая, М.Г. Козорог и др. - Бюл. изобрет., 1978, № 3.
- Роусон Г. Неорганические стеклообразующие системы. - 1970.

УДК 660, 01

Л.Н.Викарук, Л.М.Сили

ОСОБЕННОСТИ РАЗВИТИЯ МИКРОНЕОДНОРОДНОСТЕЙ В СТЕКЛАХ СИСТЕМЫ $\text{SrO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$

Характерной чертой большинства искусственных и природных силикатных расплавов является микронеоднородная структура [1, 2]. Причину микронеоднородного строения многих стекол составляют ликвационные явления, которые влияют на их свойства, а в ряде случаев направляют процесс кристаллизации по пути создания тонкокристаллических продуктов [1].

Исследования ликвационных явлений ряда щелочных и бесщелочных алюмосиликатных и титансодержащих стекол, проведенные в системах $\text{RO}(\text{R}_2\text{O})-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ [2-4], позволили установить, а в отдельных случаях и доказать с помощью